

Phosphanoxy-Komplexe

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201608169
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201608169

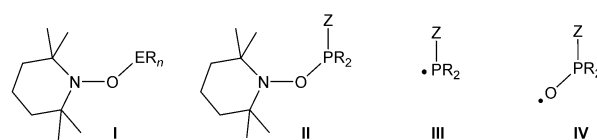
Starker Hinweis auf einen Phosphanoxykomplex: Bildung, Bindung und Reaktivität komplexgebundener P-Analoga von Nitroxiden

Tobias Heurich, Vitaly Nesterov, Gregor Schnakenburg, Zheng-Wang Qu,* Stefan Grimme, Khatera Hazin, Derek P. Gates, Marianne Engeser und Rainer Streubel*

Professor Masaaki Yoshifuji zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract: Der einfache Zugang zu $[W(CO)_5(Ph_2P-OTEMP)]$ wurde in dieser Studie benutzt, um transiente Phosphanoxykomplexe $[ML_n(R_2PO)]$ zu erzeugen und ihre Eigenschaften und Reaktionen zu untersuchen. Der erste solche Komplex konnte durch das Tritylradikal in einer Heterokupplungsreaktion abgefangen werden. Weiterhin wurde gezeigt, dass P-Nitroxylkomplexe als Radikalinitiatoren in der Styrolpolymerisation wirken können. Die Frage nach P-O- oder O-N-Bindungshomolyse und der erste Schritt der Polymerisation wurden mittels DFT-Methoden untersucht.

Stabile Nitroxide^[1] (auch Nitroxyle oder Aminoxyle), wie 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO) und O-gebundene Hauptgruppenelementderivate **I** (Schema 1), haben in den letzten Jahrzehnten vermehrt für Aufsehen gesorgt, speziell in der Molekül- und Polymersynthese. So wurde kürzlich die thermisch induzierte Umkehrhomolyse aktivierter Alkoxyamine **I** ($E = C$) als einfacher Prozess zur Erzeugung C-zentrierter Radikale erkannt, was zu vielen fundamentalen Radikalreaktionen führte, die auf Kohlenstoffradikal-Nitroxid-Paaren^[2] basieren und/oder in der lebenden radikalischen Polymerisation^[3] eingesetzt wurden, wobei man sich den persistenten Radikaleffekt zunutze machte.^[2,4] Trotz



Schema 1. O-gebundene Hauptgruppenelementderivate von TEMPO (**I**), verwandte Phosphorderivate (**II**; R = organischer Rest, Z = Elektronenpaar oder ML_n für einen Übergangsmetallkomplex) und Radikal-spezies (**III**, **IV**), die aus der P-O- und O-N-Bindungsspaltung von **II** stammen.

dieser langjährigen Forschung und einer Vielzahl an Berichten über Hauptgruppenelementderivate von TEMPO^[5] (**I**, Schema 1) sind stabile P-OTEMP-substituierte Phosphane **II** (Z = freies Elektronenpaar) unbekannt.^[6] Es gibt jedoch Berichte über transiente Derivate, die bei tiefer Temperatur gebildet wurden. So wurden in einem Fall, ausgehend von einem intermediären P-OTEMP-substituierten Phosphan, verschiedene Radikale durch homolytische O-N-Bindungsspaltung erzeugt, was im weiteren Verlauf zu einer Silylwanderung und letztendlich zu einem O-Silylphosphinat-Derivat führte.^[7] Kürzlich konnten wir zeigen, dass ein bei tiefer Temperatur aus Diphenylphosphan und TEMPO erzeugtes P^{III} -Derivat von **II** (R = Ph, Z = freies Elektronenpaar) das entsprechende P^V -Derivat (Z = O) über homolytische O-N-Bindungsspaltung als Schlüsselschritt ergab.^[8] Übergangsmetallkomplexe **II** (Z = ML_n) wurden nur kurz erwähnt, namentlich ein stabiler $Au^{I[9]}$ - und ein thermisch instabiler W^{0} -Komplex.^[10] Abweichend davon wurde vorgeschlagen, dass die Zersetzung von O-Phosphano-Hydroxylaminen $R_2NOPR'_2$ ^[6,11] über homolytische O-N-Bindungsspaltung^[11a] abläuft und die Umlagerungsprodukte $R_2NP(O)R'_2$ liefert. Daher war unser Ziel, adäquate Übergangsmetallkomplexe mit P^{III} -**II** als Ligand zu entwickeln, um die Frage nach homolytischer P-O- oder O-N-Bindungsspaltung zu untersuchen. Auf lange Sicht könnten so bisher unbekannte stabile κP -Phosphanoxykomplexe **IV** (Z = ML_n) zugänglich werden, die in gewisser Weise mit funktionellen Phosphanylkomplexen **III**^[10,12] (Z = ML_n) verwandt sind.

Hier berichten wir über einfache Synthesevorschriften repräsentativer Phosphanmetallkomplexe **II**, die den O-gebundenen TEMPO-Substituenten tragen. Eine Abfangreaktion zeigt, dass **II** sowohl eine Vorstufe für einen transienten Phosphanoxykomplex **IV** als auch einen Radikalstarter für die Polymerisation von Styrol darstellt. DFT-Rechnungen geben Einblick in Reaktionsmechanismen und in Molekül-

[*] T. Heurich, Dr. G. Schnakenburg, Prof. Dr. R. Streubel
Institut für Anorganische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
E-Mail: r.streubel@uni-bonn.de

Dr. V. Nesterov
Institut für Siliciumchemie
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching (Deutschland)

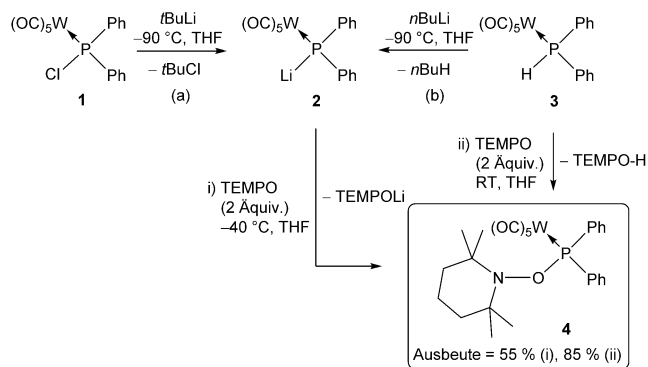
Dr. Z.-W. Qu, Prof. Dr. S. Grimme
Mulliken Center for Theoretical Chemistry
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Beringstraße 4, 53115 Bonn (Deutschland)
E-Mail: qu@thch.uni-bonn.de

K. Hazin, Prof. Dr. D. P. Gates
Chemistry Department, University of British Columbia
2036 Main Mall, Vancouver, BC, V6T 1Z1 (Kanada)
Priv.-Doz. Dr. M. Engeser
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201608169> zu finden.

eigenschaften wie die Spindichteverteilung verschiedener offenschaliger Spezies.

Ausgehend von den Pentacarbonylwolframkomplexen **1** und **3** wurde der *P*-Nitroxyl-substituierte Phosphanwolframkomplex **4** über zwei unterschiedliche Routen (i, ii) erhalten: (i) nutzte einen Lithium-Chlor-Austausch von Chlorophosphankomplex **1**^[13] mit *t*BuLi zur Bildung des Lithium-Phosphanidowolframkomplexes **2**, der dann bei -40°C mit zwei Äquiv. TEMPO zu **4** umgesetzt wurde (Schema 2). Das



Schema 2. Synthese von Komplex **4** über die beiden Routen i und ii.

Produkt wurde nach Tieftemperatursäulenchromatographie als farbloses Pulver erhalten. Ein besseres Ergebnis wurde erreicht, wenn Phosphanidokomplex **2** durch Deprotonierung von Phosphankomplex **3**^[14] mit *n*BuLi erzeugt wurde und in situ mit zwei Äquiv. TEMPO unter sonst identischen Bedingungen reagierte (Komplex **4** isoliert in 55% Ausbeute; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 137.9 ppm ($J_{\text{W,P}} = 286.7$ Hz)). Die Bildung von TEMPOLi als Nebenprodukt weist auf eine Einelektronen-transfer-Oxidation durch TEMPO hin (siehe Schema S2 in den Hintergrundinformationen).

Alternativ wurde der Diphenylphosphankomplex **3** (direkt) mit zwei Äquiv. TEMPO bei Raumtemperatur umgesetzt (Route ii, Schema 2) und Komplex **4** in 85% Ausbeute nach Säulenchromatographie erhalten. In dieser Reaktion nehmen wir den transienten Diphenylphosphanylkomplex^[15a] als Intermediat an, der nach Wasserstoffatom-abstraktion erhalten wurde und mit dem zweiten Äquivalent TEMPO abgefangen wurde;^[15b] diese Vermutung wird durch DFT-Rechnungen weiter gestützt (siehe Schema S1).

Die Struktur von Komplex **4** wurde mittels Einkristallstrukturdiffraktometrie bestätigt (Abbildung 1). Die P-O1- und N-O1-Bindungslängen betragen 1.639(2) Å und 1.482(3) Å, und die Bindungswinkelsumme am Phosphoratom von 299.1° ist eher klein. Diese Daten sind vergleichbar mit denen des *P*-OTEMP-substituierten Phosphan-Au^I-Komplexes^[9] ($d(\text{P-O})$: 1.631(3) Å und $d(\text{N-O})$: 1.490(5) Å); die Bindungswinkelsumme am Phosphoratom ist hier signifikant größer (308.3°) als in Komplex **4**.

Um das Potenzial des *P*-Nitroxylphosphankomplexes **4** als Quelle für freie Radikale abschätzen zu können, wurden die aus den homolytischen P-O- und O-N-Bindungsspaltungen stammenden offenschaligen Spezies mittels DFT-Rechnun-

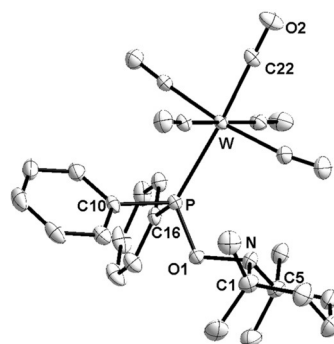
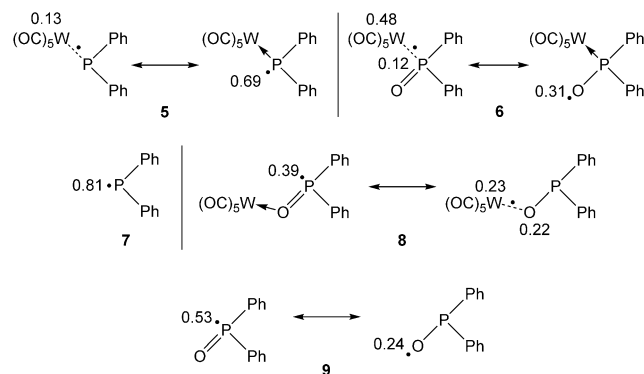


Abbildung 1. Molekülstruktur von Komplex **4** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: P-W 2.5194(6), C10-P 1.831(2), C16-P 1.830(2), O1-P 1.639(2), N-O1 1.482(3); O1-P-W 121.66(6), C10-P-W 112.58(8), C16-P-W 119.40(8), N-O1-P 118.9(1), O1-P-C10 99.6(2), O1-P-C16 101.4(1), C16-P-C10 98.2(2).

gen auf dem TPSS-D3/def2-TZVP+COSMO(THF)-Niveau untersucht. Bessere Werte für die Freie Enthalpie wurden auf dem TPSS-D3/def2-QZVP+COSMO-RS(THF)-Niveau erhalten; hier werden die endgültigen Freien Enthalpien für 298.15 K und 1 atm diskutiert.^[16–24] Als erster Schritt ist die O-N-Spaltung ($\Delta G = 15.0$ kcal mol $^{-1}$) von Komplex **4** zum O-zentrierten Radikal **6** gegenüber der P-O-Spaltung ($\Delta G = 30.0$ kcal mol $^{-1}$), die das P-zentrierte Radikal **5** ergibt, stark bevorzugt (Schema 3). Obwohl die direkte P-O-Spaltung von

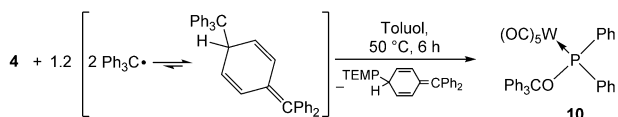


Schema 3. Mittels DFT vorhergesagte Spindichten auf W(CO)₅ sowie den P- und O-Zentren der Schlüsselradikalspezies. Gestrichelte Linien mit dem Punkt stehen für eine dative Einelektronenbindung; das Radikalzentrum wird durch einen dickeren Punkt in jeder Struktur angezeigt.

Komplex **4** bei Standardbedingungen unwahrscheinlich scheint, kann sie doch durch eine Temperaturerhöhung auf ca. 300 K (aufgrund vorteilhafter Entropieeffekte) und/oder durch reaktive Radikale, wie **6**, induziert werden. Diese P-O-Spaltung erfolgt über eine Addition des O-zentrierten Radikals **6** an das P-Zentrum von **4**, ist -21.8 kcal mol $^{-1}$ exergonisch bei einer Aktivierungsenergie von 24.4 kcal mol $^{-1}$ und kann so gegenüber der direkten P-O-Spaltung von Komplex **4** bevorzugt sein. Die berechneten Spindichtewerte der verschiedenen Radikalspezies sind in Schema 3 gezeigt.

Das Intermediat **5**^[15a] ist ein P-zentriertes Radikal mit nur einer kleinen Spindichtebesetzung auf dem benachbarten W(CO)₅-Fragment, dennoch ist die Spindichte hier weniger lokalisiert als im metallfreien Pendant **7**. Dagegen ist die Spindichte im κ P-Phosphanoxykomplex **6** stark über das O-Zentrum und das W(CO)₅-Fragment delokalisiert (mit kleinem Spindichteanteil am P-Zentrum), sodass es als O-zentriertes Radikal in weiteren Reaktionen wirken kann. Es ist zu beachten, dass die W-P-Bindung in Komplex **6**, bedingt durch eine solch hohe Spindichtebesetzung (oder reduzierte Elektronendichte) auf dem W(CO)₅-Fragment, 12.1 kcal mol⁻¹ schwächer ist als die entsprechende Bindung in Komplex **4**, wodurch diese Gruppe leichter auf andere koordinierende Liganden übertragen werden könnte.^[25] Darüber hinaus kann das W(CO)₅-Fragment innerhalb des Komplexes **6** leichter vom P- zum O-Zentrum wandern, was schwach endergonisch ist (1.6 kcal mol⁻¹) und nur eine niedrige Barriere (3.5 kcal mol⁻¹) überwinden muss. Der hieraus resultierende κ O-Phosphanoxy-(auch Phosphinoyl-^[11c])Komplex **8** zeigt eine noch größere Delokalisation der Spindichte über das P- und O-Zentrum und das W(CO)₅-Fragment, wobei das P-Zentrum einen höheren Anteil als im Radikal **6** aufweist. Der metallfreie Gegenpart, das Phosphinoyl **9**, wird eindeutig durch den P-zentrierten Radikalcharakter dominiert, was auch in zahlreichen Reaktionen demonstriert wurde.^[26]

Ein erster experimenteller Nachweis der Bildung des intermediären Phosphanoxykomplexes **6**^[10b] wurde durch die thermische Zersetzung von Komplex **4** unter milden Bedingungen (50 °C) in Gegenwart des Triphenylmethyl („Trityl“-)Dimers^[27] erreicht (Schema 4), wobei das Heterokupplungsprodukt **10** laut ³¹P{¹H}-NMR-Spektren quantitativ gebildet wurde. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in 45 % Ausbeute isoliert. Komplex **10** zeigte im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein Resonanzsignal bei 112.7 ppm mit einer Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstante von 291.4 Hz.



Schema 4. Reaktion von Komplex **4** in Toluol mit dem Gomberg-Dimer.

Mittels Einkristallstrukturdiffraktometrie konnte die Molekülstruktur von **10** bestätigt (Abbildung 2) und ein P-O1-Abstand von 1.628(2) Å bestimmt werden. Die Summe der Bindungswinkel am Phosphoratom liegt bei 299.5° (ohne die W(CO)₅-Gruppe).

Unsere DFT-Rechnungen zeigen, dass die Spaltung des Gomberg-Dimers in das Tritylradikal in THF-Lösung um -7.3 kcal mol⁻¹ exergonisch ist und somit spontan abläuft, obwohl leichtes Erwärmen für die selektive O-N-Spaltung von Komplex **4** notwendig ist, die 15.0 kcal mol⁻¹ endergonisch ist und den reaktiven Phosphanoxykomplex **6** und auch das TEMP-Radikal bildet. Das Abfangen von **6** und TEMP mit Tritylradikalen führt schlussendlich zu den finalen Produkten. Die direkte Heterokupplung zwischen dem freilie-

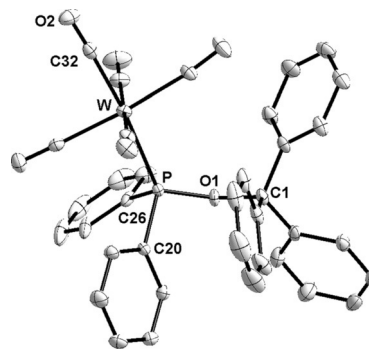
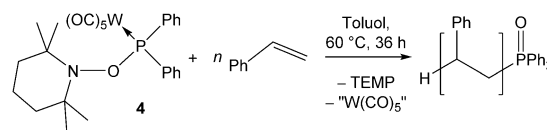


Abbildung 2. Molekülstruktur von Komplex **10** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-W 2.5282(7), C20-P 1.822(3), C26-P 1.833(3), O1-P 1.628(2), C1-O1 1.460(3); O1-P-W 125.56(7), C20-P-W 118.60(8), C26-P-W 108.05(8), O1-P-C20 103.5(2), O1-P-C26 95.6(2), C26-P-C20 100.3(2).

genden O-Zentrum von **6** und dem zentralen C-Atom des Tritylradikals (Spindichte auf den zentralen, *para*- und *ortho*-C-Atomen: 0.59 *e*, 0.12 *e* bzw. 0.11 *e*) ist exergonisch genug (-22.9 kcal mol⁻¹), um den stabilen Phosphankomplex **10** als Hauptprodukt zu ergeben. Im Unterschied dazu ist eine solche direkte Heterokupplung zwischen dem N-zentrierten TEMP und dem Trityl endergonisch (6.8 kcal mol⁻¹), was auf die starke sterische Abschirmung zurückzuführen ist. Die Radikaladdition von TEMP an die *para*-(*ortho*-)Position des Tritylradikals ist exergonisch (-7.3 kcal mol⁻¹) bzw. endergonisch (4.1 kcal mol⁻¹), was zu einer chinoiden Struktur zwischen TEMP und Trityl als dem anderen Produkt führt.

Der Einsatz des *P*-Nitroxylkomplexes **4** als Radikalstarter für die Styrolpolymerisation wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht (siehe Schema 5 und Tabelle 1). In allen Fällen wurde farbloses Polystyrol erhalten und mit diversen analytischen Methoden untersucht. In der Polymerisation mit stabilen Radikalen („stable free-radical polymerization“, SFRP)^[28] und noch spezifischer in der Nitroxid-ver-



Schema 5. Reaktion von Komplex **4** in Toluol mit einem Überschuss Styrol.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen der Polymerisation von Styrol unter Verwendung von Komplex **4** als Radikalstarter und GPC-Daten der erhaltenen Polymere.

Äquiv. Styrol	<i>t</i> [h]	<i>M</i> _w [kg mol ⁻¹]	<i>M</i> _n [kg mol ⁻¹]	PDI
1000 ^[a]	120	143.8	72.0	2.0
500 ^[a]	46	48.7	17.5	2.8
500 ^[a]	96	86.0	23.9	3.6
500 ^[b]	115	42.3	25.6	1.6

[a] In Toluol bei 60 °C. [b] In *n*-Pentan bei 40 °C.

mittelten Polymerisation („nitroxide-mediated polymerization“, NMP)^[29] von Styrol sind die Temperaturen signifikant höher^[30] als im hier beschriebenen Protokoll.

¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Experimente zeigten, dass das erhaltene Polystyrol ataktisch war,^[31] da es keine Vorkonfiguration des Monomers im Kettenwachstumsschritt gab, die die Polymerisation in eine spezifische Orientierung lenkt und somit eine bestimmte Taktizität bevorzugt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt mehrere Signale als ein breites Multiplett im Bereich von 26 ppm bis 28 ppm, was eher auf ein Phosphanoxid als auf einen P-gebundenen Wolframkomplex als eine der Endgruppen hindeutet, wobei letzteres auch durch die fehlenden ¹J(¹⁸³W,³¹P)-Satelliten (nahezu) ausgeschlossen wurde. Eine solch breite Signalverteilung im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wurde schon vorher für ein ähnliches Polystyrol beobachtet, bei dem die Polymerisation durch ein Ph₂P-Radikal initiiert wurde.^[32] Da auch keine Carbonylbanden in den IR-Spektren (weder im Festkörper noch in Toluol-Lösung) zu beobachten waren und auch in MALDI-TOF-Massenspektren das typische Isotopenmuster des Wolframs fehlte, kamen wir zu der Schlussfolgerung, dass das W(CO)₅-Fragment während (oder vor) der Polymerisation verloren gegangen sein muss. Die Zusammensetzung des Polymers wurde aus den MALDI-Spektren bestimmt. Wie in Schema 5 gezeigt, dient ein Proton als zweite Endgruppe. Die Elementaranalyse des Polymers, das in der Reaktion mit 1000 Äquiv. Styrol gewonnen wurde, weist eine Zusammensetzung von 91.77 % Kohlenstoff und 7.569 % Wasserstoff auf, jedoch keinen Stickstoff. Die Anwesenheit von Phosphor in der Probe wurde weiter durch energiedispersive Röntgenspektroskopie („energy-dispersive X-ray“, EDX) nachgewiesen.

Wie bereits erwähnt, können die beiden Radikale **6** und TEMP durch O-N-Spaltung aus Komplex **4** unter Erwärmen gebildet werden. Das reaktive TEMP-Radikal kann in einem exergonischen Schritt (−1.9 kcal mol^{−1}) mit einer moderaten Barriere von 17.4 kcal mol^{−1} direkt an Styrol addieren und somit die Polymerisation induzieren. Alternativ kann TEMP ein H-Atom des Toluols oder sogar ein W(CO)₅-Fragment von **6** abstrahieren, was um −3.6 kcal mol^{−1} bzw. −0.7 kcal mol^{−1} exergonisch ist und zu einem Benzyl- oder dem P-zentrierten Radikal **9** führt, was die weitere Polymerisation des Styrols auslösen kann. Die Radikaladdition von Komplex **6** an Styrol ist mit 1.2 kcal mol^{−1} endergonisch, hat eine niedrige Barriere von nur 8.7 kcal mol^{−1}, daher kann die bei diesem Prozess gebildete Bindung leicht wieder dissoziieren. Ohne eine effektive Radikalabfangreaktion kann sich Komplex **6** leicht in die reaktivere P-zentrierte Radikalform **8** umwandeln, die durch Abspaltung des W(CO)₅-Fragments das Phosphinoylradikal **9** bilden kann. Die Radikaladditionen von **8** und **9** an Styrol unter Bildung einer neuen P-C-Bindung sind exergonisch (−9.0 kcal mol^{−1} bzw. −14.1 kcal mol^{−1}) und fast barrierefrei. Diese Prozesse können schließlich zum Phosphanoxid als der Polymerendgruppe führen, was auch durch die relativ schwache Koordination des Phosphanoxids an das W(CO)₅-Fragment bedingt wird. Untersuchungen des erhaltenen Polymers mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Initiator/Monomer-Verhältnisse auf die Molmassen-

verteilung und somit die Kettenlänge zu bestimmen (Tabelle 1).

Die Daten der GPC-Analyse zeigten, dass die Molmassenverteilung des Polystyrols (wie erwartet) vom Verhältnis von Styrol zu Initiator abhängt. Ferner beeinflussten die gewählte Reaktionszeit, die Temperatur und das Lösungsmittel die Polydispersität („polydispersity index“, PDI) sowie die Molmassenverteilung. Perspektivisch könnte es möglich sein, aus dieser Studie eine neue Initiatorklasse zu erschließen, die bei signifikant niedrigeren Temperaturen aktiv ist als für gängige NMP-Protokolle üblich.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass ein P-Nitroxyl-substituierter Phosphankomplex leicht zugänglich ist und als eine effektive Quelle für transiente Phosphanoxyle genutzt werden kann, die mit persistenten Radikalen wie Trityl abgefangen werden können. Diese erste Studie zeigte auch, dass die Polymerisation von Styrol bei vergleichsweise niedriger Temperatur erreicht werden konnte, was eine weitere Möglichkeit für eine Feinabstimmung durch Substituenten-, Metall- und Koligandenwechsel repräsentiert. Die Bindung an das Übergangsmetall ändert die Spindichteverteilung und somit auch die Reaktivität offenschaliger Liganden der allgemeinen Formel R₂PO, die ansonsten bekannt dafür sind, als P-zentrierte Radikale zu reagieren. In naher Zukunft könnten stabile Phosphanoxylkomplexe in greifbare Nähe rücken und auf diese Weise eine Brücke zur reichhaltigen Chemie der Nitroxide schlagen.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 813 „Chemistry at Spin Centers“) für finanzielle Unterstützung, M. Kremer für die GPC-Messungen und Dr. R. Weisbarth für die EDX-Messungen. G.S. dankt Prof. Dr. A. C. Filippou für Unterstützung.

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Phosphanoxyl · Phosphanyl · Spindichte · TEMPO

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14439–14443
Angew. Chem. **2016**, 128, 14654–14658

- [1] Neuere Übersichtsartikel zu Nitroxiden: a) T. Vogler, A. Studer, *Synthesis* **2008**, 1979–1993; b) R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, 14, 245–251; c) L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5034–5068; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5138–5174, zit. Lit.
- [2] A. Studer, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 267–273.
- [3] a) C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661–3688; b) V. Sciannaméa, R. Jérôme, C. Detrembleur, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1104–1126.
- [4] a) B. E. Daikh, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2939–2943; b) H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, 30, 5666–5672.
- [5] Beispiele für Hauptgruppenelement-gebundene TEMPO-Derivate: a) B-Derivate: M. Armbricht, W. Maringgele, A. Meller, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1113–1122; b) C. Ollivier, R. C. Huard, P. Renaud, *Synlett* **1999**, 807–809; c) Si-Derivate: U. Losehand, N. W. Mitzel, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4291–4297; d) Li-, Na-, Mg-Derivate: G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey,

- P. J. A. Rodger, *Chem. Commun.* **2001**, 1400–1401; e) Sn-, Ge-, Si-Derivate: M. Lucarini, E. Marchesi, G. F. Pedulli, C. Chatgililoglu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1687–1693; f) Al-, Ga-Derivate: C. Jones, R. P. Rose, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1484–1487.
- [6] Das einzige Beispiel einer stabilen verwandten Verbindung, mit perfluorierten Substituenten (CF₃-Gruppen) am Phosphor und Stickstoff: H. G. Ang, K. K. So, *J. Fluorine Chem.* **1985**, *27*, 451–460.
- [7] S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 94–96.
- [8] T. Heurich, Z.-W. Qu, S. Nožinić, G. Schnakenburg, H. Matsuoka, S. Grimme, O. Schiemann, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10102–10110.
- [9] P. W. Siu, S. C. Serin, I. Krummenacher, T. W. Hey, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6967–6970; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7105–7108.
- [10] a) V. Nesterov, S. Schwieger, G. Schnakenburg, S. Grimme, R. Streubel, *Organometallics* **2012**, *31*, 3457–3459; b) V. Nesterov, Z.-W. Qu, G. Schnakenburg, S. Grimme, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12508–12511.
- [11] a) M. R. Banks, R. F. Hudson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 463–467; b) F. Gao, K. Auclair, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2006**, *181*, 159–165; c) Studien über Phosphinoyl-(auch Phosphanoyl-)Derivate: J. E. Baxter, R. S. Davidson, H. J. Hageman, T. Overeem, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 311–314; T. Sumiyoshi, W. Schnabel, A. Henne, P. Lechtken, *Polymer* **1985**, *26*, 141–146; G. W. Sluggett, C. Turro, M. W. George, I. V. Kopyug, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5148–5153; und U. Kolczak, G. Rist, K. Dietlicker, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6477–6489.
- [12] a) A. Özbolat-Schön, M. Bode, G. Schnakenburg, A. Anoop, M. Van Gastel, F. Neese, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6894–6898; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7047–7051; b) V. Nesterov, A. Özbolat-Schön, G. Schnakenburg, L. Shi, A. Canggönül, M. van Gastel, F. Neese, R. Streubel, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1708–1712; frühere Studien zu Phosphanylkomplexen: A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 331–332; J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 499–501.
- [13] „Transition Metal Carbonyl Derivatives“: D. T. Thompson, Patent GB1156336, **1969**.
- [14] J. G. Smith, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1694–1697.
- [15] a) Komplex **5** wurde durch Röntgenbestrahlung aus [(CO)₅W-(PPh₃)] in fester Phase erhalten und mittels EPR-Spektroskopie identifiziert: B. Ndiaye, S. Bhat, A. Jouaiti, T. Berclaz, G. Bernardinelli, M. Geoffroy, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9736–9742. b) Dieser Vorschlag schließt auch Beobachtungen mit ein, die kürzlich im Fall eines transienten P-X-funktionalisierten Phosphanylkomplexes und seiner Reaktion mit TEMPO gemacht wurden; siehe Lit. [10].
- [16] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [17] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [18] S. Grimme, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [19] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [20] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [21] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [22] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [23] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.
- [24] a) F. Eckert, A. Klamt, COSMOtherm, Version C2.1, Release 01.11, COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, Germany, **2010**; b) A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224–2235; c) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [25] DFT-Studien zur Bindung verwandter, offenschaliger geladener M(CO)₅(PR₃)-Komplexe: E. B. Garner III, A. J. Arduengo III, R. Streubel, D. A. Dixon, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2069–2078.
- [26] a) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 623–624; b) M. Geoffroy, E. A. C. Lucken, C. Mazeline, *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 839–845.
- [27] Es ist wohl bekannt, dass das Gomberg-Dimer in Lösung eine Quelle für das Tritylradikal ist. Siehe: a) M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757–771; b) H. Lankamp, W. T. Nauta, C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 249–254.
- [28] a) W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146; b) K. Matyjaszewski, B. E. Woodworth, X. Zhang, S. G. Gaynor, Z. Metzner, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5955–5957.
- [29] Ein Übersichtsartikel zu NMP: J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63–235.
- [30] a) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmeier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987–2988; b) V. Sciannamea, J.-M. Catala, R. Jerome, C. Jérôme, C. Detrembleur, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 1085–1097.
- [31] Vergleiche verschiedener ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von Polystyrolen mit unterschiedlicher Taktizität: a) J. C. Bevington, T. N. Huckerby, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1433–1436; b) T. Kawamura, N. Toshima, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 479–486.
- [32] I. Poljanšek, V. Margon, A. Šebenik, *Acta Chim. Slov.* **1999**, *46*, 1–13.

Eingegangen am 21. August 2016
Online veröffentlicht am 13. Oktober 2016